Searching PAJ 1/1 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 09-325500 (43)Date of publication of application: 16.12.1997

(51)Int.Cl. G03F 7/11

G03F 7/004 H01L 21/027

(21)Application number: 08-145783 (71)Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing: 07.06.1996 (72)Inventor: NISHI MINEO

TERAMOTO MASASHI

(54) APPLYING COMPOSITION FOR PREVENTING SURFACE REFLECTION AND FORMATION OF PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To satisfactorily form or remove an applied film having a low refractive index with an aqueous medium by using a fluorocompound in a specific molecular weight range via an aqueous solvent.

SOLUTION: Perfluoroalkyl polyether carboxylic acid having the weight average molecular weight of 1100–6000 is used as a water–soluble fluorocompound. The perfluoroalkyl polyether carboxylic acid is the fluorocompound having the specific perfluoroalkyl polyether group in the molecular skeleton and one or two or more carboxylic acid groups in the molecule. Only water or various mixed solvents using water as the main component can be practically used as an aqueous solvent. In case of the mixed solvent, the mixed solvent with an organic solvent misible with water such as lower alcohol or lower alkyl carboxylic acid having five carbon atoms or less, which may be substituted by fluorine atom, is preferably used to improve the solubility of the fluorocompound. Isopropyl alcohol is preferably used as the solvent misible with water in particular.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-325500

(43)公開日 平成9年(1997)12月16日

| (51) Int.Cl. ⁶ | | 識別記号 | 庁内整理番号 | FΙ | | | 技術表示箇所 |
|---------------------------|--------|------|---------------|------|-------|-----|--------|
| G03F | 7/11 | 501 | | G03F | 7/11 | 501 | |
| | 7/004 | 504 | | | 7/004 | 504 | |
| H01L | 21/027 | | | H01L | 21/30 | 574 | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数5 〇L (全 6 頁)

| | | 福星時代 小師代 時が火や火し 〇日 (土 0 万 |
|----------|----------------|---------------------------|
| (21)出願番号 | 特願平8-145783 | (71) 出願人 000005968 |
| | | 三菱化学株式会社 |
| (22)出願日 | 平成8年(1996)6月7日 | 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 |
| | | (72)発明者 西 峰雄 |
| | | 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三雲 |
| | | 化学株式会社黒崎事業所内 |
| | | (72)発明者 寺本 正史 |
| | | 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三妻 |
| | | 化学株式会社黒崎事業所内 |
| | | (74)代理人 弁理士 長谷川 曉司 |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

(54) 【発明の名称】 表面反射防止塗布組成物及びパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 水性溶媒にて良好に塗布膜を形成、除去ができ、且つ、従来品と比較して低屈折率が達成できる表面 反射防止塗布組成物、及びレジスト塗布膜厚の変化による感度、パターン寸法の変化が抑制されたパターン形成 方法を提供する。

【解決手段】 水溶性フッ素化合物、及び水性溶媒を主成分とするフォトレジストの上面に塗布される表面反射防止塗布組成物において、該水溶性フッ素化合物として、重量平均分子量が1100~6000であるパーフルオロアルキルポリエーテルカルボン酸を用いる表面反射防止塗布組成物およびこれを用いたパターン形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性フッ素化合物、及び水性溶媒を主 成分とする表面反射防止塗布組成物において、該水溶性 フッ素化合物として、重量平均分子量が1100~60 00であるパーフルオロアルキルポリエーテルカルボン 酸を用いることを特徴とする表面反射防止塗布組成物。

1

【請求項2】 パーフルオロアルキルポリエーテルカル ボン酸がポリ (ヘキサフルオロプロピレンオキサイド) 誘導体であることを特徴とする請求項1記載の表面反射 防止塗布組成物。

【請求項3】 該水性溶媒が水、及びフッ素原子で置換 されていても良い炭素数5以下の低級アルコール類とを 含有する混合溶媒であることを特徴とする請求項1又は 2記載の表面反射防止塗布組成物。

【請求項4】 フッ素原子で置換されていても良い炭素 数5以下の低級アルコール類がイソプロピルアルコール であることを特徴とする請求項3記載の表面反射防止塗 布組成物。

【請求項5】 基板上にフォトレジスト組成物を塗布し てフォトレジスト膜を形成する工程、該フォトレジスト 膜上に表面反射防止塗布組成物を塗布して表面反射防止 膜を形成する工程、該フォトレジスト膜を露光してフォ トレジスト膜に所定パターンを転写する工程、及び該フ ォトレジスト膜を現像液を用いて現像する工程の各工程 を包含するパターン形成方法において、該表面反射防止 **塗布組成物として請求項1ないし4のいずれかに記載の** 表面反射防止塗布組成物を用いることを特徴とするパタ ーン形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は半導体素子等を作成する ためのフォトリソグラフィを用いた微細加工法におい て、パターン形成用材料としての表面反射防止塗布組成 物、及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

[0002]

【従来の技術】集積回路等に代表される微細加工技術は 近年益々その加工精度を向上させており、ダイナミック ランダムアクセスメモリー(DRAM)を例にとれば、 現在では、サブミクロンの加工技術が大量生産レベルの 技術として確立されている。このサブミクロンの加工に はg線 (436nm)、i線 (365nm)、KrFエ キシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレー ザー光 (193nm) 等の短波長の光を用いたフォトリ ソグラフィー技術が利用されている。これらに使用され るフォトレジスト組成物も改良をかさね、高性能なフォ トレジスト組成物が種々提案されている。

【0003】これらフォトレジスト組成物に要求される 特性としては、より高解像性は勿論のこと塗布膜厚によ る転写された微細パターンの寸法変動もより少ないもの 光干渉の影響をうけ、この塗布膜厚に対する微細パター ンの寸法変動を低下させることには限界があった。即 ち、照射された光はフォトレジスト塗布膜上下面におい て膜内多重反射を繰り返すが、光が単色光であるため に、反射光の干渉作用によりその実効的な光量が塗布膜 厚により変化し、パターン線巾の仕上がり寸法精度に限 界がある結果となっていた。

【0004】この問題点を解決する手法として、フォト レジスト塗布膜上にフォトレジスト塗布膜とは異なる屈 10 折率をもった透明な膜を形成させ、フォトレジスト塗布 膜上面より反射される光と、このフォトレジスト塗布膜 上面を通過し新たに塗布された屈折率が異なる膜上面よ り反射される光の位相差の干渉を利用し、上記フォトレ ジスト塗布膜内での多重反射の影響を小さくし、寸法制 御性を向上させるという方法が提案されている(特開昭 60-149130、特開昭62-62520、特開昭 62-62521、特開平5-188598等)。良好 な結果を与える屈折率は、フォトレジスト塗布膜の屈折 率の平方根であり、一般的には1. $25 \sim 1$. 35であ る。一方、リソグラフィー工程での望ましい実施形態は 水性媒体にて良好に塗布膜を形成、除去ができるもので ある。そのため、この条件では屈折率が1.36以上と いうのが現状での低屈折率の限界であった。即ち、低屈 折率にするためには一般的にはフッ素を多く含有する化 合物が好ましいが、一方、フッ素を多く含有するフッ素 化合物には水溶性、且つフィルム形成性の化合物は少な いため、フッ素を含有しないフィルム形成性のポリマー を併用せざるをえず、このフィルム形成性のポリマーの 添加が低屈折率化の妨げとなっていた。

【0005】又、ストリエーション等の塗布膜厚の均一 30 性が甚だしく悪い状態の組成物、又塗布直後は良好な膜 を形成するものの短時間(24時間以内)にて膜内に粒 状の異物が発生する組成物、又組み合わせるフォトレジ ストによっては現像後の残渣 (スカム) が多く発生する 組成物、又転写されたパターンが現像時に剥がれてしま う組成物等々低屈折率ではあっても実用に供せない等の 問題もあった。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記 40 の背景に鑑み、低屈折率(1.35以下)であり、且つ 水性媒体にて良好に塗布膜を形成、除去ができ、且つ残 渣(スカム)等の問題も発生しない表面反射防止塗布組 成物、及びこの表面反射防止塗布組成物を用いたパター ン形成方法を提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】このような問題点を解決 するために、本発明者らは種々検討を重ねた結果、特定 種類でかつ特定分子量範囲のフッ素化合物を水性溶媒系 で用いれば、屈折率を低下させることを困難にするフィ が要求されている。しかし、フォトリソグラフィーでは 50 ルム形成性のポリマーを添加しなくとも、又は添加量が

3

少なくても、上記問題点を解決し目的を達成することが できることを見出し本発明に到達した。

【0008】即ち本発明の要旨は、水溶性フッ素化合 物、及び水性溶媒を主成分とする表面反射防止塗布組成 物において、水溶性フッ素化合物として、重量平均分子 量が1100~6000であるパーフルオロアルキルポ リエーテルカルボン酸を用いることを特徴とする表面反 射防止塗布組成物、及びこの表面反射防止塗布組成物を 用いたパターン形成方法、に存する。

【0009】以下、本発明につき詳細に説明する。本発*10

 $R f^{\Lambda} - (R f^{\Lambda} - O -) - R f^{Z} - COOH$

【0011】 (Rf^{*} は水素原子、フッ素原子、及びフ ッ素原子で置換されていても良いアルキル基、又はカル ボン酸基を示し、Rf^{*}、Rf^{*}は一部、又はすべてが フッ素原子で置換されていても良いアルキレン基を示 し、同一でも異なっていても良い。nは1以上の整数を 示し、nが2以上の場合、複数のR f [™] は同一でも異な っていても良い。ただし、Rf^A、Rf^I、Rf^Zのう ちの少なくとも1つはフッ素置換基を有する。)

【0014】 (nは1以上の整数を示す。)

【0015】本発明では、フッ素化合物として、重量平 均分子量が1100~6000であるパーフルオロアル キルポリエーテルカルボン酸を用いる。重量平均分子量 は好ましくは1500以上、更に好ましくは2000以 上であり、上限は好ましくは5500以下、さらに好ま しくは5000以下である化合物であることが望まし V

【0016】重量平均分子量が1100より小さいと、 得られた塗布膜中に結晶状の異物が多数発生する等好ま 30 しくなく、又、重量平均分子量が6000より大きい と、フッ素化合物が水性溶媒に溶解せず好ましくない。 本発明のフッ素化合物は、遊離の酸の形では水性溶媒に 対する溶解度が十分ではないので、アンモニウム塩、フ ッ素で置換されていてもよいモノ~テトラアルキルアン モニウム塩等の形にて用いるのが良い。又、これらのフ ッ素化合物は2種類以上混合使用しても良い。

【0017】従来、これらのパーフルオロアルキルポリ エーテル誘導体はフレオン等のフッソ系溶媒に溶解さ せ、本発明と目的を同じくする反射防止膜として使用す 40 挙げられる。 ることが提案されていた(特開昭62-62520等) が、特定の分子量のパーフルオロアルキルポリエーテル 誘導体を用いれば、水性溶媒を用いて表面反射防止塗布 組成物を調製できるという利点を有する。

【0018】本発明のパーフルオロアルキルポリエーテ ルカルボン酸単独では塗布性が十分に得られない場合 等、必要に応じ他の水溶性フッ素化合物、又はフィルム 形成性のポリマーを併用してもよい。これら併用しうる 他の水溶性フッ素化合物の具体例としては、炭素数3~ 30、好ましくは、炭素数5~20よりなるパーフルオ 50 ルキルアルコールエチレンオキシド付加物、その末端ア

* 明で用いる、パーフルオロアルキルポリエーテルカルボ ン酸は、例えば下記一般式[I]で表されるパーフルオ ロアルキルポリエーテル基を分子骨格に持ち、分子内 に、1、又は、2基以上のカルボン酸基を有するフッ素 化合物である。本発明では、下記の構造以外の3基以上 のカルボン酸基を有するフッ素化合物等を排除するもの ではないが、好ましくはカルボン酸基を1つ有する化合 物を用いる。

[0010]

【化1】

 $\lceil I \rceil$

※【0012】具体的には、例えば、下記一般式 [II] で 表されるデュポン社製のKrytox157FSのよう な、ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキサイド)のカ ルボン酸誘導体のようなフッ素化合物が好ましく挙げら れる。

[0013]

【化2】

 $F - [CF (CF_3) CF_2 O]_n - CF (CF_3) - COOH [II]$

ロアルキルスルフォン酸、パーフルオロアルキルカルボ ン酸が挙げられる。又、炭素数8~40、好ましくは炭 素数9~20のパーフルオロアルキルベンゼンスルフォ ン酸、パーフルオロアルキルオキシベンゼンスルフォン 酸、パーフルオロアルキルベンゼンカルボン酸、パーフ ルオロアルキルオキシベンゼンカルボン酸も具体例とし て挙げられる。又、炭素数4~100、好ましくは炭素 数4~50のパーフルオロアルキルポリエーテルスルフ ォン酸も具体例として挙げられる。

【0019】これらの他の水溶性フッ素化合物の具体例 としては、パーフルオロブタンスルフォン酸、パーフル オロヘプタンスルフォン酸、パーフルオロオクタンスル フォン酸、パーフルオロデカンスルフォン酸、パーフル オロブタン酸、パーフルオロアジピン酸、パーフルオロ オクタン酸、パーフルオロアゼライック酸、パーフルオ ロセバチン酸、パーフルオロー1、10-デカンジカル ボン酸、パーフルオロヘプタオキシベンゼンスルフォン 酸、パーフルオロ(2-エトキシエタン)スルフォン 酸、パーフルオロアルキルポリエーテルスルフォン酸が

【0020】これらの水溶性フッ素酸化合物もアンモニ ウム塩、フッ素で置換されていてもよいモノ~テトラア ルキルアンモニウム塩等の形にて用いるのが好ましい。 又、これらのフッ素化合物は2種類以上混合使用しても 良い。又、本願で併用しうる他の水溶性フッ素化合物と しては、酸性物質に限定されるものではなく、例えば、 2、2、3、3、4、4、5、5-オクタフルオロヘキサンジオール、3-(2-パーフルオロヘキシル)エト キシー1、2-ジヒドロキシプロパン、パーフルオロア

40

ルキルエーテル化合物等が好ましく、さらに住友スリーエム (株) 社製の商品名FC-171 (パーフルオロアルキルアルコキシレート)、FC-430 (フッソ化アルキルエステル) も用いることができる。又、これらのフッ素化合物は2種類以上混合使用しても良い。

【0021】本発明で用いられる水溶性フッ素化合物、及びこれと併用しうる他の水溶性フッ素化合物は、アルキル基の水素原子がフッ素原子に置換された化合物であるが、そのフッ素置換割合は高い方が好ましく、通常、50%以上の水素がフッ素に置換されているのが好ましい。又、本願において併用しうるフィルム形成性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル等を挙げることができる。その添加量は屈折率を低下させる目的より、溶媒以外の成分中、20重量%以下にするのが良い。

【0022】又、本発明のフッ素化合物の添加量は少なすぎると塗膜の性状が悪化する原因となるとともに、屈折率を低下することができず、通常、本発明の化合物を溶媒以外の成分中、20重量%以上、好ましくは30重 20量%以上用いるのが良い。又、他のフッ素化合物を併用する場合も含め、全フッ素化合物の添加量が溶媒以外の成分中、60重量%以上、好ましくは70重量%以上用いるのが良い。

【0023】本発明の表面反射防止塗布組成物では溶媒 として水性溶媒を用いるが、本発明における水性溶媒と しては、実質的に水のみ、もしくは水を主成分とする各 種の混合溶媒であり得る。混合溶媒の場合、フッ素化合 物の溶解性を向上させるために、フッ素原子で置換され ていても良い炭素数5以下の低級アルコール類、低級ア ルキルカルボン酸類等の水と混合しうる有機溶媒との混 合溶媒を用いるのが好ましい。水と混合しうる好ましい 溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、 $3, 3, 4, 4-\alpha$ 3, 3, 4, 4, 5, 5-xpprル、酢酸、プロピオン酸等が挙げられる。このなかで も、特に、イソプロピルアルコール、2、2、3、3-テフルオロプロパノーフルオロプロパノール、2、2、 3、3、4、4、5、5-オクタフルオロペンタノール 等が好ましい。

【0024】この場合、有機溶媒の混合割合が多すぎると、表面反射防止膜を塗布する際に下層のフォトレジスト膜を溶解してしまうので、溶媒中の使用量として、通常50重量%以下、好ましくは40重量%以下にて使用するのが良い。又、あまり少なすぎても、フッ素化合物の溶解性を保つことができない場合があり、通常5重量%以上、好ましくは10重量%以上にて使用するのが良い。この程度の有機溶媒の混合割合であれば、本反射防50

止膜を塗布する際に下層のフォトレジスト膜を溶解させることは実質的になく問題がない。

【0025】又、本発明の表面反射防止塗布組成物中には更に塗布性、消泡性等を改善するために界面活性剤等を添加してもよい。本発明の表面反射防止塗布組成物は、すべてのフォトレジストに特に制限なく適用でき、ネガ型、ポジ型の双方に、又材料的には、キノンジアジド/ノボラック樹脂系、ポリビニルフェノール/光酸発生剤系等、従来知られていたもの、又、原理的には将来提案されるフォトレジストにも適用できる可能性が高いものである。又、使用される露光光は、g線、i線、KrF、ArFのエキシマレーザー等の総ての単色光に適用できる。

【0026】以下に本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではないことはいうまでもない。

(表面反射防止塗布組成物調製例A) デュポン社製パーフルオロアルキルポリエーテルカルボン酸(デュポン社製商品名: Krytox157FSL 重量平均分子量約2500: カタログ値)をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて中和(中和率95%)した塩2.5g、ヘプタデカフルオロオクタンスルフォン酸をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて中和(中和率95%)した塩2.25g、及びポリビニルピロリドン(BASF社製、LuviskolK30)0.25gをイソプロピルアルコールを20重量%含有する水95gに溶解させ0.2 μ mのフィルターにて濾過し表面反射防止塗布組成物(A)を調製した。

【0027】(表面反射防止塗布組成物調製例B)Krytox157FSLをテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて中和(中和率95%)した塩2.5g、及びペンタデカフルオロオクタン酸をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて中和(中和率95%)した塩2.5gをイソプロピルアルコールを20重量%含有する水95gに溶解させ0.2 μ mのフィルターにて濾過し表面反射防止塗布組成物(B)を調製した。

【0028】(表面反射防止塗布組成物調製例C)デュポン社製パーフルオロアルキルポリエーテルカルボン酸(デュポン社製商品名:Krytox157FSM重量平均分子量3500~4000:カタログ値)をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて中和(中和率95%)した塩4.5g、及びポリビニルピロリドン(BASF社製、LuviskolK90)0.5gをイソプロピルアルコールを20重量%含有する水95gに溶解させ0.2 μ mのフィルターにて濾過し、表面反射防止塗布組成物(C)を調製した。

【0029】 (表面反射防止塗布組成物調製例D) Krytox157FSLの代わりに、パーフルオロー2、5-ジメチルー3、6-ジオキサノナノイック酸(分子

量:496) を用いた他は、表面反射防止塗布組成物調製例Aと同様にして表面反射防止塗布組成物(D) を調製した。

(表面反射防止塗布組成物調製例E) Krytox15 7FSMの代わりに、パーフルオロ-2、5-ジメチル-3、6-ジオキサノナノイック酸を用いた他は、表面反射防止塗布組成物調製例Cと同様にして表面反射防止塗布組成物(E)を調製した。

【0030】(表面反射防止塗布組成物調製例F)Krytox157FSLの代わりに、パーフルオロ-2、5、8-トリメチル-3、6、9-トリオキサドデカノイック酸(分子量:662)を用いた他は、表面反射防止塗布組成物調製例Aと同様にして表面反射防止塗布組成物(F)を調製した。

【0031】(表面反射防止塗布組成物調製例G)Krytox157FSMの代わりに、パーフルオロー2、5、8ートリメチルー3、6、9ートリオキサドデカノイック酸を用いた他は、表面反射防止塗布組成物調製例Cと同様にして表面反射防止塗布組成物(G)を調製した。

(表面反射防止塗布組成物調製例H) Krytox15 7FSM5gをフッ素系溶媒((C4 H9):N)(住 友スリーエム(株)社製フロリナートFC-40)95 gに溶解させ0.2 μ mのフィルターにて濾過し、表面 反射防止塗布組成物(H)を調製した。

【0032】 (表面反射防止塗布組成物調製例 I) ヘプタデカフルオロオクタンスルフォン酸をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて中和(中和率95%)した塩3.5g、及びポリビニルピロリドン(BASF社製、LuviskolK90)1.5gをイソプ 30ロピルアルコールを20重量%含有する水95gに溶解させ0.2 μ mのフィルターにて濾過し表面反射防止塗布組成物(I)を調製した。

【0033】(表面反射防止塗布組成物調製例 J)へプタデカフルオロオクタンスルフォン酸をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて中和(中和率95%)した塩4.0g、及びポリビニルピロリドン(BASF社製、LuviskolK90)1.0gをイソプロピルアルコールを20重量%含有する水95gに溶解させ0.2 μ mのフィルターにて濾過し表面反射防止塗布組成物(J)を調製した。

【0034】 (実施例1 \sim 3、比較例1 \sim 7) 表面反射 防止塗布組成物 (A) \sim (J) を用い、5インチのシリ コンウェハーにスピンコートし、ホットプレート上で95℃、60秒間加熱ベークして塗布膜を乾燥し、500~1000Åの膜厚の塗布膜を得た。その塗布膜の塗布膜性状の観察結果と屈折率の測定結果を表-1にまとめた。又、この塗布膜を23℃の水に浸漬し、塗布膜の溶解剥離性を観察し、結果を表-1にまとめた。

【0035】(比較例8)Krytox157FSLに代えて、デュポン社製パーフルオロアルキルポリエーテルカルボン酸Krytox157FSH(重量平均分子量:7000~7500)を用いた他は、表面反射防止塗布組成物調製例Aと同様にして表面反射防止塗布組成物を調製しようとしたが、Krytox157FSHが溶媒に完全に溶解せず、懸濁状態となり、表面反射防止塗布組成物を調製することはできなかった。

【0036】(比較例9)イソプロピルアルコールを50重量%含有する水を用い、更に中和率を100%に増して比較例6と同様にして表面反射防止塗布組成物を調製しようとしたが、比較例8と同様にKrytox157FSHが溶媒に完全に溶解せず、表面反射防止塗布組20成物を調製することはできなかった。

【0037】(実施例4、比較例10)三菱化学(株) 社製造のキノンジアジド系ポジ型フォトレジストMCP Ri6600をスピンコーターを用いて、複数枚のウェ ハーに塗布、ベークし、約100Åの間隔にて1000 0~12000Åの膜厚のフォトレジスト塗布膜のウェ ハーを得た。更に、フォトレジスト塗布膜の上面に表面 反射防止塗布組成物(A)を685Åの膜厚に塗布し た。又、同様にして表面反射防止塗布組成物を塗布して いないフォトレジスト塗布膜のウェハーを準備した。

30 【0038】このウェハーをニコン社製i線ステッパーNSR1755i7Aにてテストパターン付マスクを介し露光し、更にホットプレート上で120℃、90秒間ポストエクスポジャーベークしたのち、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて60秒間パドル現像した。フォトレジスト塗布膜を基板まで現像除去するのに必要な最低露光量(Eth)を測定した。フォトレジスト塗布膜の膜厚変化に対するEthの変化は表面反射防止塗布組成物を使用していないと大きかったが、表面反射防止塗布組成物(A)を使用した場

[0039]

【表1】

表-1

| | 表面反射防止 塗布組成物 | 塗布膜の性状 | 屈折率 | 塗布膜 剥離性 | |
|-------|-----------------|-----------------|-------|------------|---|
| 実施例1 | A | 良 好 | 1. 33 | 良 | 好 |
| 実施例2 | В | 良 好 | 1. 33 | 良 | 好 |
| 実施例3 | С | 良 好 | 1.34 | 良 | 好 |
| 比較例1 | D | 膜が柚子肌のように荒れていた | _ | 良 | 好 |
| 比較例2 | Е | 膜全体に大きな粒子が観察された | _ | 良 | 好 |
| 比較例3 | F | 膜が柚子肌のように荒れていた | _ | 良 | 好 |
| 比較例4 | G | 膜全体に大きな粒子が観察された | _ | 良 | 好 |
| 比較例 5 | н | 一部膜がはじかれた部分があった | 1.30 | 不 | 良 |
| 比較例6 | I | 良 好 | 1.42 | 良 | 好 |
| 比較例7 | J | 膜中に粒子が観察された | 1.40 | 良 | 好 |

[0040]

【発明の効果】本発明の表面反射防止塗布組成物は、水性溶媒にて良好に塗布膜を形成、除去ができ、且つ、従来品と比較して低屈折率が達成できるという点で優れて 20

いるため、微細加工のパターン形成用表面反射防止塗布 組成物として、又パターン形成方法として特に有用であ る。